





SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP4109240
Publication date: 1992-04-10
Inventor: SASAKI HIROTOMO; others: 03
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
 - international: G03C1/09; G03C1/34
 - european:
Application number: JP19900229300 19900830
Priority number(s):

Also published as:

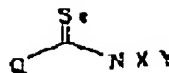
 EP0476345 (A2)
 US5158892 (A1)
 EP0476345 (A3)
 EP0476345 (B1)

Abstract of JP4109240

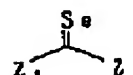
PURPOSE: To obtain the silver halide photographic sensitive material which is chemically sensitized with a high sensitivity by incorporating a specific compd. into at least one layer of silver halide emulsion layers.

CONSTITUTION: At least one kind of the compds. expressed by formula I, II or III are incorporated into at least one layer of the silver halide emulsion layers. In the formula I, Q denotes a cycloalkyl group, alkenyl group; X denotes an alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, etc.; Y denotes a hydrogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, etc. In the formula II, Z1 denotes -OR1, -SR2, -SeR3, etc.; Z2 denotes -OR4, -SR5, -SeR6, etc.; R1 to R6 denote an alkyl group, alkenyl group, heterocyclic group, etc. Further, in the formula III, A denotes an alkyl group, cycloalkyl group, etc.; T1, T2 and T3 denote a hydrogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, etc. The silver halide photographic sensitive material which is lower in fogging than a selenium compd. and has the high sensitivity nearly equal thereto is obtd. in this way.

(I)



(II)



(III)



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-109240

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月10日

G 03 C 1/09
1/34

7915-2H
9121-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全33頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 平2-229300

⑯ 出 願 平2(1990)8月30日

⑰ 発 明 者 佐々木 博友 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑱ 発 明 者 松 下 哲 規 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
㉑ 発 明 者 御 舩 博 幸 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
㉒ 発 明 者 井 浜 三 樹 男 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

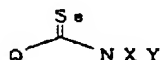
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(I)、(II)、または(III)で表わされる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

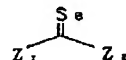


式中、Qは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表わし、Xは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、またはスルホニル基を表わし、Y

は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、またはスルホニル基を表わす。

ここで、QとX、XとY、YとQは互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(II)



式中、Z₁は、-OR₁、-SR₂、-SeR₃、

-N $\begin{matrix} \text{L}_1 \\ \text{L}_2 \end{matrix}$ を表わし、Z₂は-OR₄、-SR₅、

-SeR₆を表わす。R₁、R₂、R₃、R₄、

R₅及びR₆はアルキル基、シクロアルキル基、

アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、ア

リール基、ヘテロ環基を表わし、L₁及びL₂は

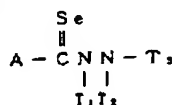
水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アル

ケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリ

ル基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アミノ基を表わす。

ここで、Z₁とZ₂、及びし、とし、は互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(Ⅲ)



式中、Aはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、及びヒドラジノ基を表わし、T₁、T₂及びT₃は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホニル基を表わす。ここで、A、T₁、T₂及びT₃の各基は互いに結合

態法の種々の改良がなされてきた。

上記の増感法のうち、セレン増感法に関しては、米国特許第1574944号、同第1602592号、同第1623499号、同第3297446号、同第3297447号、同第3320069号、同第3408196号、同第3408197号、同第3442653号、同第3420570号、同第3591385号、フランス特許第2093038号、同第2099209号、特公昭52-34491号、同52-34492号、同53-295号、同57-22090号、特開昭59-180536号、同59-185330号、同59-181337号、同59-187338号、同59-192241号、同60-150046号、同60-151637号、同61-246738号、英国特許第255846号、同第861984号及び、H. E. スペンサー(H. E. Spencer)ら著、ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(Journal of Photographic Science)誌、31巻、158～169ページ(1

して環を形成してもよい。

(2) 前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)、または(Ⅲ)で表わされる少なくとも1種の化合物でセレン増感されたハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関する。特にかぶり及び感度等が改良されたハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

(従来の技術)

ハロゲン化銀写真感光材料に使用するハロゲン化銀乳剤は、通常、所望の感度、階調等を得るために各種の化学物質を用いて化学増感を施す。その代表的な方法としては、硫黄増感、セレン増感、金などの貴金属増感、還元増感および、これらの組合せによる、各種増感法が知られている。

近年、ハロゲン化銀写真感光材料における高感度、優れた粒状性や高い鮮鋭度、更に、現像進行等を早めた迅速処理等々への要望は強く、上記増

983年)等に開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、一般にセレン増感は、通常当業界で行なわれている硫黄増感よりも増感効率は大きいけれどもかぶりの発生が大きく、また、軟調化し易いという傾向が多々ある。上記の公知の特許の多くは、こういった欠点を改良するものであるが、未だ不十分な結果しか得られておらず、特に、かぶりの発生を抑える基本的な改善が懸望されてきた。

また、特に硫黄増感やセレン増感に、更に金増感を併用すると共に著しい感度増加が得られず、同時にかぶりも上昇する。金-硫黄増感に比べ、金-セレン増感は特にかぶりの上昇が大きく、かぶりの発生を抑える技術開発、特にかぶりの発生の少ないセレン増感剤の開発が強く望まれていた。

また前記特許には、該特許に記載されているセレン化合物のカブリ防止作用については何ら述べられていない。

(発明が解決しようとする課題)

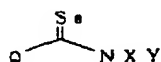
本発明の目的は、かぶりが少なく、高感度に化学増感されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

本発明の他の目的はかぶりが防止されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

(課題を解決するための手段)

上記目的は支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(I)、(II)または(III)で表わされる少なくとも1種の化合物を含有することと特徴とするハロゲン化銀写真感光材料および下記一般式(I)、(II)または(III)で表わされる少なくとも1種の化合物でセレン増感されたハロゲン化銀乳剤を含有することと特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

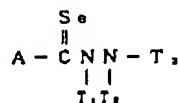
一般式(I)



$\text{N} \begin{matrix} \text{L}_1 \\ \text{L}_2 \end{matrix}$ を表わし、Z₁ は -OR₁、-SR₂、-SeR₃ を表わす。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、L₁、及びL₂ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アミノ基を表わす。

ここで、Z₁ と Z₂、及びL₁ と L₂ は互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(II)

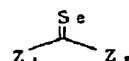


式中、A はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリ

式中、Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表わし、X は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、またはスルホニル基を表わし、Y は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、またはスルホニル基を表わす。

ここで、Q と X、X と Y、Y と Q は互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(III)



式中、Z₁ は、-OR₁、-SR₂、-SeR₃、

アル基、ヘテロ環基、アミノ基、及びヒドラジノ基を表わし、T₁、T₂、及びT₃ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホニル基を表わす。ここで、A、T₁、T₂、及びT₃ の各基は互いに結合して環を形成してもよい。

次に一般式(I)について詳細に説明する。

式中、Q は置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、イソプロピル基、n-オクチル基等)、置換もしくは無置換のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基等)、置換もしくは無置換のアルケニル基(例えばアリル基、クロチル基、3-ペンテニル基等)、置換もしくは無置換のアルキニル基(例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等)、置換もしくは無置換のアラル

キル基（例えばベンジル基、フェネチル基等）、置換もしくは無置換のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、メシチル基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環基（例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、モルホリル基等）を表わす。

Xで表わされる置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基は、Qのそれぞれと同様の例があげられ、さらに、置換もしくは無置換のアシル基（例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基、トリフロロアセチル基等）、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等）、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、2-

ーナフチルオキシカルボニル基等）、置換もしくは無置換のカルバモイル基（例えば無置換カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、n-ブチルカルバモイル基等）、置換もしくは無置換のスルファモイル基（例えば無置換スルファモイル基、N-エチルスルファモイル基等）、置換もしくは無置換のスルホニル基（例えばメシル基、トシル基、ベンゼンスルホニル基等）を表わす。

Yで表わされる置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくはアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のカルバモイル基、置換もしくは無置換のスルファモイル基、置換もしくは無置換のスルホニル基は、Xのそれぞれと同様の例があげられ、さらに、水素原子を

表わす。

ここで、Q、X及びYの置換基としては以下のものが挙げられる。これらの基はさらに置換されていてもよい。

即ち、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アリケニル基（例えばアリル基、1-プロペニル基、3-ペンテニル基等）、アルキニル基（例えばプロパルギル基、エチニル基等）、アラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）、ヘテロ環基（例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、モルホリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、テトラゾリル基、テトラアザインデン基、インドリル基）、アシル基（例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカル

ボニル基、イソプロポキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、2-ーナフチルオキシカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基等）、アミノ基（例えば無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、アニリノ基等）、アンモニオ基（例えばトリメチルアンモニオ基等）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば無置換カルバモイル基、n-プロピルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルホンアミド基（例えばベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えば無置換スルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基等）、エーテル基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ基、2-ーナフチルオキシ基、2-ピリジリオキシ基等）、チオエーテル基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基

等)、スルホニル基(例えばメシル基、ベンゼン
スルホニル基等)、スルフィニル基(例えばメチ
ルスルフィニル基、エチルスルフィニル基等)、
スルホ基、スルフィノ基、ヒドロキシ基、ハロゲ
ン基(例えばフルオロ基、クロロ基、ブロモ基
等)、シアノ基、ニトロ基、ウレイド基(例えば
ウレイド基、N'-メチルウレイド基等)、チオ
ウレイド基(例えばチオウレイド基、N', N'-
ジメチルチオウレイド基等)、ホスホノ基、メ
ルカプト基、等があげられる。

一般式(I)中、好ましくは、Qは置換もしくは
は無置換のアルキル基、置換もしくはは無置換のア
ラルキル基、置換もしくはは無置換のアリール基、
置換もしくはは無置換のヘテロ環基を表わし、Xは
置換もしくはは無置換のアルキル基、置換もしくは
は無置換のアラルキル基、置換もしくはは無置換のア
リール基を表わし、Yは水素原子、置換もしくは
は無置換のアルキル基、置換もしくはは無置換のア
ラルキル基、置換もしくはは無置換のアリール基、置
換もしくはは無置換のヘテロ環基、置換もしくはは無

ンテニル基等)、置換もしくはは無置換のアルキ
ニル基(例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基
等)、置換もしくはは無置換のアラルキル基(例
えばベンジル基、フェネチル基等)、置換もしくは
は無置換のアリール基(例えばフェニル基、ナフチ
ル基、4-メチルフェニル基等)、置換もしくは
は無置換のヘテロ環基(例えばビリジル基、チエ
ニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、
モルホリル基等)を表わす。

L₁、及びL₂で表わされる置換もしくはは無置換
のアルキル基、置換もしくはは無置換のシクロアル
キル基、置換もしくはは無置換のアルケニル基、置
換もしくはは無置換のアルキニル基、置換もしくは
は無置換のアラルキル基、置換もしくはは無置換のア
リール基、置換もしくはは無置換のヘテロ環基、置
換もしくはは無置換のアシル基、置換もしくはは無置
換のアルコキシカルボニル基、置換もしくはは無置
換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは
は無置換のカルバモイル基、置換もしくはは無置換の
スルファモイル基、置換もしくはは無置換のスルホ

置換のアシル基、置換もしくはは無置換のアルコキ
シカルボニル基、置換もしくはは無置換のアリール
オキシカルボニル基、置換もしくはは無置換のカル
バモイル基を表わす。

より好ましくは、Qは置換もしくはは無置換のアル
キル基、置換もしくはは無置換のアリール基を表
わし、Xは置換もしくはは無置換のアルキル基、置
換もしくはは無置換のアリール基を表わし、Yは置
換もしくはは無置換のアルキル基、置換もしくはは無
置換のアリール基、置換もしくはは無置換のアシル
基を表わす。

次に一般式(II)について詳細に説明する。

式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は置換もしくはは無置換のアルキル基(例えばメチ
ル基、エチル基、n-プロピル基、t-ブチル基、
イソプロピル基、n-オクチル基等)、置換もし
くは無置換のシクロアルキル基(例えばシクロペ
ンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロ
ヘキシル基等)、置換もしくはは無置換のアルケ
ニル基(例えばアリル基、2-ブテニル基、3-ブ

ニル基は、前記一般式(I)のXと同様の例があ
げられ、さらに、置換もしくはは無置換のアミノ基
(例えば無置換アミノ基、エチルアミノ基、ジメ
チルアミノ基、t-ブチルアミノ基、n-アミル
基、アニリノ基、p-アニシジノ基、ジフェニル
アミノ基等)を表わす。

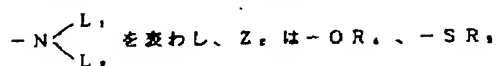
ここで、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、
L₁、及びL₂の置換基としては、前記一般式(I)
中のQ、X及びYで述べたものが挙げられる。

一般式(II)中、好ましくは、Z₁は-O R₁、
-S R₁、 $-N \begin{matrix} L_1 \\ L_2 \end{matrix}$ を表わし、Z₂は-O R₂、
-S R₂を表わす。

ここで、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は置
換もしくはは無置換のアルキル基、置換もしくはは無
置換のアラルキル基、置換もしくはは無置換のアリ
ール基、置換もしくはは無置換のヘテロ環基を表わ
し、L₁、及びL₂は水素原子、置換もしくはは無置
換のアルキル基、置換もしくはは無置換のアラルキ
ル基、置換もしくはは無置換のアリール基、置換も

しくは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のカルバモイル基を表わす。

一般式(II)中、より好ましくは、Z₁は



を表わす。ここでR₁及びR₂は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、L₁及びL₂の少なくとも一方は、置換されていてもよい以下の各基、即ち、アルキル基、アリール基、アシル基を表わす。

次に一般式(III)について詳細に説明する。

式中、Aは置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、イソプロピル基、n-オクチル基等)、置換もしくは無置換のシクロアルキル基例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基等)、置換もしくは無置換

のアルケニル基(例えばアリル基、2-クロチル基、3-ペンテニル基等)、置換もしくは無置換のアルキニル基(例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等)、置換もしくは無置換のアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基等)、置換もしくは無置換のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、メシチル基等)、置換もしくは無置換のヘテロ環基(例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ビペリジル基、モルホリル基等)、置換もしくは無置換のアミノ基(例えば無置換アミノ、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、n-アミル基、アニリノ基、p-アニシジノ基、ジフェニルアミノ基等)、置換もしくは無置換のヒドラジノ基(例えば無置換ヒドラジノ基、1,1,2-トリメチルヒドラジノ基等)を表わす。

T₁、T₂及びT₃で表わされる置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル

基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基は、Aのそれぞれと同様の例があげられ、さらに、置換もしくは無置換のアシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ビパロイル基、トリフロロアセチル基等)、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等)、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基等)、置換もしくは無置換のカルバモイル基(例えば無置換カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、n-ブチルカルバモイル基等)、置換もしくは無置換のスルファモイル基(例えばスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基等)、置換もしくは無置換のスルホニル基(例えばメシル基、トシル基、ベンゼンスルホニル基等)を表わす。

ここで、A、T₁、T₂、及びT₃の置換基としては、前記一般式(I)中のQ、X及びYで述べたものがあげられる。

一般式(III)中、好ましくは、Aは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアミノ基を表わし、T₁、T₂及びT₃は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のカルバモイル基を表わす。

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

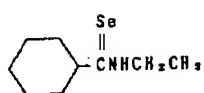
I-1



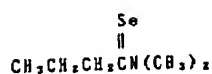
I-2



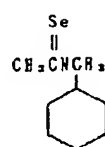
I - 3



I - 4



I - 11



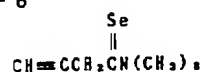
I - 12



I - 5



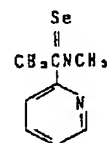
I - 6



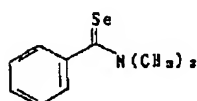
I - 13



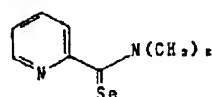
I - 14



I - 7



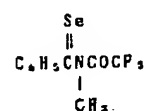
I - 8



I - 15



I - 16



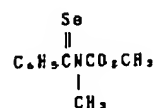
I - 9



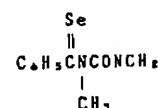
I - 10



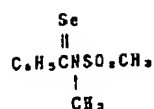
I - 17



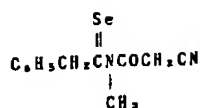
I - 18



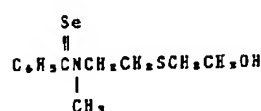
I - 19



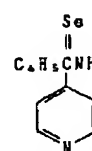
I - 20



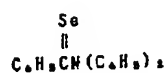
I - 27



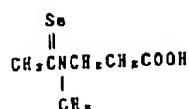
I - 28



I - 21



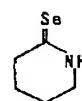
I - 22



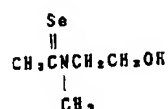
I - 29



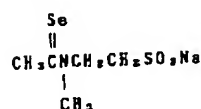
I - 30



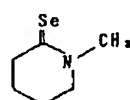
I - 23



I - 24



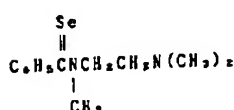
I - 31



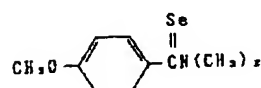
I - 32



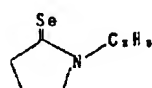
I - 25



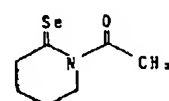
I - 26



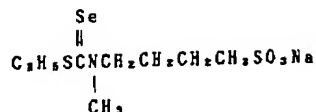
I - 33



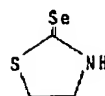
I - 34



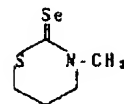
II - 29



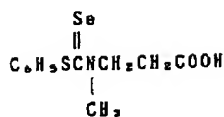
II - 36



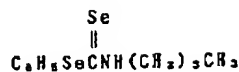
II - 37



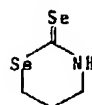
II - 30



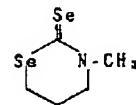
II - 31



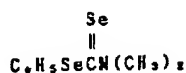
II - 38



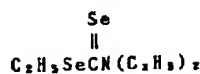
II - 39



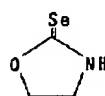
II - 32



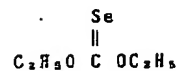
II - 33



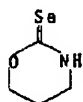
II - 40



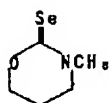
II - 41



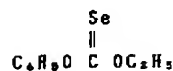
II - 34



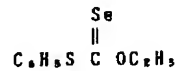
II - 35



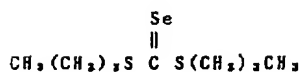
II - 42



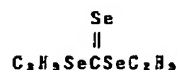
II - 43



II - 44



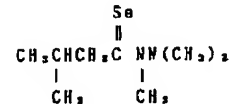
II - 45



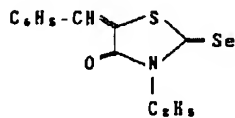
III - 1



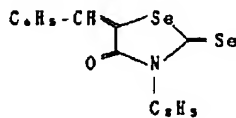
III - 2



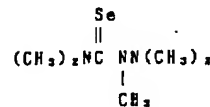
II - 46



II - 47



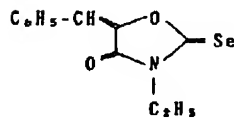
III - 3



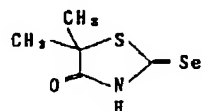
III - 4



II - 48



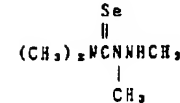
II - 49



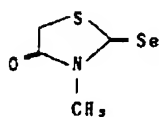
III - 5



III - 6



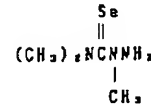
II - 50



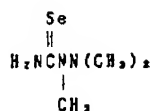
III - 7



III - 8



III-9



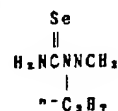
III-10



III-17



III-18



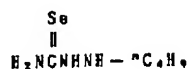
III-11



III-12



III-19



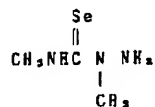
III-20



III-13



III-14



III-21



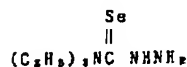
III-22



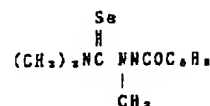
III-15



III-16



III-23



一般式(I)、(II)で表わされる化合物は、既に知られている方法に準じて合成することができる。即ち、Saul Patai編、「ザ・ケミストリー・オブ・オルガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・コンパウンズ」(The chemistry of organic selenium and tellurium compounds) 第2巻、242頁~258頁、(1987年)に記載の方法で合成することができる。

これまで、一般式(I)、(II)及び(III)の化合物をカブリ防止剤あるいはセレン増感剤として用いた具体的な例は報告されていない。よってこれらの化合物による増感作用及びカブリ、その他の写真作用を予測することはきわめて困難であったが、本発明の化合物を用いることにより、顕著な効果を得ることができた。

これらの本発明で用いるセレン化合物の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが、セレン増感剤として用いる場合、一般にハロゲン化銀1モル当り 10^{-6} ~ 10^{-4} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-5}

モル程度を用いる。またカブリ防止剤として用いる場合、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ~ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-6} ~ 10^{-2} モル程度を用いる。

本発明における化学増感の条件としては、特に制限はないが、pA_gとしては6~11、好まし

くは7~10、より好ましくは7~9.5であり、温度としては40~95℃、好ましくは50~85℃である。

本発明においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属増感剤を併用することが好ましい。特に、金増感剤を併用することは好ましく、具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンアイド等が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当たり、 10^{-4} ~ 10^{-2} モル程度を用いることができる。

本発明において、更に、硫黄増感剤を併用することも好ましい。具体的には、チオ硫酸塩（例えば、ハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、アリルチオ尿素等）、ローダニン類等の公知の不安定イオウ化合物が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-4} ~ 10^{-2} モル程度を用いることができる。

本発明においては、更に、還元増感剤を併用することも可能であり具体的には、塩化第1スズ、

塩等が挙げられる。特に、これらの中で、チオシアン酸塩、チオエーテル化合物、四置換チオ尿素化合物とチオン化合物は好ましく用いることができる。使用量としては、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-3} ~ 5×10^{-2} モル程度用いることができる。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、真化銀、沃真化銀、沃塩真化銀、塩真化銀および塩化銀が好ましい。

本発明に使用されるハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体のような規則的(regular)な結晶形を有するもの、また球状、板状などのような不規則的(irregular)な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものである。また種々の結晶形の粒子の混合から成るものも使用できるが、規則的な結晶形を使用するのが好ましい。

本発明に使用されるハロゲン化銀粒子は内部と表面とが異なる相をもっている、均一な相から成っているもよい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子（例えばネガ型乳剤）でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子

アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物、等が挙げられる。

また、本発明においては、ハロゲン化銀溶剤の存在下で、セレン増感を行なうのが好ましい。

具体的には、チオシアン酸塩（例えば、チオシアン酸カリウム、等）、チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3021215号、同3271157号、特公昭58-30571号、特開昭60-136736号等に記載の化合物、特に、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール等）、四置換チオ尿素化合物（例えば、特公昭59-11892号、米国特許第4221863号等に記載の化合物、特に、テトラメチルチオ尿素等）、更に、特公昭60-11341号に記載のチオン化合物、特公昭63-29727号に記載のメルカプト化合物、特開昭60-163042号に記載のメソイオン化合物、米国特許第4782013号に記載のセレノエーテル化合物、特願昭63-173474号に記載のテルロエーテル化合物、亜硫酸

（例えば、内部潜像型乳剤、予めかぶらせた直接反転型乳剤）であってもよい。好ましくは、潜像が主として表面に形成されるような粒子である。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、厚みが0.5ミクロン以下、好ましくは0.3ミクロン以下で径が好ましくは0.6ミクロン以上であり、平均アスペクト比が5以上の粒子が全投影面積の50%以上を占めるような平均粒子乳剤か、統計学上の変動係数（投影面積を円近似した場合の直径で変化した分布において、標準偏差Sを直径 \bar{d} で除した値 S/\bar{d} ）が20%以下である単分散乳剤が好ましい。また平板粒子乳剤および単分散乳剤を2種以上混合してもよい。

本発明に用いられる写真乳剤はビー・グラフキデス(P. Glafkides)著、シミ・エ・フィジーク・フォトグラフィック(Chimie et Physique Photographique)（ポールモンテル社刊、1967年）、ジー・エフ・ダフィン(G. F. Duffin)著、フォトグラフィック・エマルジョン、ケミストリー(Photographic Emulsion Chemistry)（フォーカ

ルプレス刊、1966年)、ブイ・エル・ゼリクマン(V.L.Zelikman)ら著、メーカー・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン(Making and Coating Photographic Emulsion)(フォーカルプレス刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

またこのハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物(例えば米国特許第3,271,157号、同第3,574,528号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,374号など)、チオン化合物(例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号など)、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号など)などを用いることができる。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはそ

の錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの澱粉誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き種々の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては汎用の石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや日本科学写真協会誌(Bull.

Soc. Sci. Phot. Japan), No 16, 30頁(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いても良く、また、ゼラチンの加水分解物を用いることができる。

本発明の感光材料は、写真感光層あるいはバック層を構成する任意の親水性コロイド層に無機あるいは有機の硬膜剤を含有せしめてもよい。例えば、クロム塩、アルデヒド塩(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)、N-メチロール系化合物(ジメチロール尿素など)が具体例として挙げられる。活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン及びそのナトリウム塩など)および活性ビニル化合物(1,3-ビスビニルスルホニル-2-プロパノール、1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテルあるいはビニルスルホニル基を側鎖に有するビニル系ポリマーなど)は、ゼラチンなど親水性コロイドを早く硬化させ安定な写真特性を与えるので好ましい。N-カル

バモイルビリジニウム塩類(1-モルホリノカルボニル-3-ビリジニオ)メタンスルホナートなど)やハロアミジニウム塩類(1-(1-クロロ-1-ビリジノメチレン)ピロリジニウム 2-ナフタレンスルホナートなど)も硬化速度が早く優れている。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異助環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピ

リジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核としてピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5〜6員異鈴環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用を

持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異鈴環核基であって置換されたアミノスチルベンゼン化合物（例えば米国特許第2, 933, 390号、同3, 635, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（例えば米国特許第3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許第3, 615, 613号、同3, 615, 641号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号に記載の組合わせは特に有用である。

本技術に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させるなどの目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプト

チアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

本発明の感光材料は塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良（たとえば現像促進、硬調化、増感）など種々の目的で一種以上の界面活性剤を含んでもよい。

本発明を用いて作られた感光材料は、フィルタ

ー染料として、またはイラジエーションもしくはハレーション防止その他種々の目的のために親水性コロイド層中に水溶性染料を含有してもよい。このような染料として、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、アントラキノン染料、アゾ染料が好ましく使用され、この他にシアニン染料、アゾメチン染料、トリアリールメタン染料、フタロシアニン染料も有用である。油溶性染料を水中油滴分散法により乳化して親水性コロイド層に添加することもできる。

本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料に適用できる。多層天然色カラー写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層および青感性乳剤層をそれぞれ少なくとも一つ有する。これらの層の配列順序は必要に応じて任意にえらべる。好ましい層配列は支持体側から赤感性、緑感性および青感性の順、青感性、緑感性および赤感性の順または青感性、赤感性および緑感性の順である。また任

意の同じ感色性の乳剤層を感度の異なる2層以上の乳剤層から構成して到達感度を向上してもよく、3層構成としてさらに粒状性を改良してもよい。また同じ感色性をもつ2つ以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。ある同じ感色性の乳剤層の間に異なった感色性の乳剤層が挿入される構成としてもよい。高感度層特に高感度青感層の下に微粒子ハロゲン化銀などの反射層を設けて感度を向上してもよい。

赤感色乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感色乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感色乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが一般的であるが、場合により異なる組合わせをとることもできる。たとえば赤外感光性の層を組み合わせて擬似カラー写真や半導体レーザ露光用としてもよい。

本発明の写真材料には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD)№17643、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

6号、同第4、228、233号、同第4、296、200号、同第2、369、929号、同第2、801、171号、同第2、772、162号、同第2、895、826号、同第3、772、002号、同第3、758、308号、同第4、334、011号、同第4、327、173号、西独特許公開第3、329、729号、欧州特許第121、365A号、米国特許第3、446、622号、同第4、333、999号、同第4、451、559号、同第4、427、767号、欧州特許第161、626A号に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラードットカプラーは、例えばリサーチ・ディスクロージャー№17643のVII-C項、米国特許第4、163、670号、特公昭57-39413号、米国特許第4、004、929号、同第4、138、258号、英国特許第1、146、368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとし

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3、933、501号、同第4、022、620号、同第4、326、024号、同第4、401、752号、特公昭58-10739号、英国特許第1、425、020号、同第1、476、760号、に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、例えば米国特許第4、310、619号、同第4、351、897号、欧州特許第73、636号、米国特許第3、061、432号、同第3、725、067号、リサーチ・ディスクロージャー№24220(1984年6月)、特開昭60-33562号、リサーチ・ディスクロージャー№24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4、500、630号、同第4、540、654号に記載のものが好ましい。

シアンカプラーとしては、フェノール系及びピナフトール系カプラーが挙げられ、例えば米国特許第4、052、212号、同第4、146、39

7号、例えば米国特許第4、366、237号、英国特許第2、125、570号、欧州特許第96、570号、西独特許(公開)第3、234、533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3、451、820号、同第4、080、211号、同第4、367、282号、英国特許第2、102、173号等に記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII～F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米国特許第4、248、962号に記載されたものが好ましい。

現像時に画像状に塗布剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、例えば英国特許第2、097、140号、同第2、131、188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、例えば米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 289, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950、特開昭62-24252等に記載のDIRレドックス化合物もしくはDIRカプラー放出カプラー、欧州特許第173, 302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出カプラー等が挙げられる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

水中抽液分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。

水中抽液分散法に用いられる常圧での沸点が1

トラデシロピロリドン)、アルコール類またはフェノール類(例えば、イソステアリアルアルコール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)、脂肪族カルボン酸エステル類(例えば、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクトレート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-ブチルアニリン)、炭化水素類(例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソプロピルナフタレン)などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および合浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199,

75℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(例えば、トリフェルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェートとトリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート)、安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テ

363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。

本発明の写真感光材料において写真乳剤層その他の層は写真感光材料に通常用いられているプラスチックフィルム、紙、布などの可撓性支持体またはガラス、陶器、金属などの剛性の支持体に塗布される。可撓性支持体として有用なものは、硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の半合成または合成高分子から成るフィルム、バライタ層またはα-オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等を塗布またはラミネートした紙等である。支持体は染料や顔料を用いて着色されてもよい。透光の目的で黒色にしてもよい。これらの支持体の表面は一般に、写真乳剤層等との接着をよくするために、下塗処理される。支持体表面は下塗処理の前または後に、グロー放電、コロナ放電、炭

外線照射、火焰処理などを施してもよい。

写真乳剤層その他の親水性コロイド層の塗布には、たとえばディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法などの公知の種々の塗布法を利用することができる。必要に応じて米国特許第2681294号、同第2761791号、同第3526528号および同第3508947号等に記載された塗布法によって、多層を同時に塗布してもよい。

本発明は種々のカラーおよび白黒の感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパー、カラー拡散転写型感光材料および熱現像型カラー感光材料などを代表例として挙げることができる。リサーチ・ディスクロージャー、No 17123 (1978年7月)などに記載の三色カプラー混合を利用することにより、または米国特許第4,126,461号および英国特許第2,102,13

6号などに記載された黒発色カプラーを利用することにより、X線用などの白黒感光材料にも本発明を適用できる。リスフィルムもしくはスキャナーフィルムなどの製版用フィルム、直撮・間接医療用もしくは工業用のX線フィルム、撮影用ネガ白黒フィルム、白黒印画紙、COM用もしくは通常マイクロフィルム、銀塩拡散転写型感光材料およびプリントアウト型感光材料にも本発明を適用できる。

本発明の写真要素をカラー拡散転写写真法に適用するときには、剝離(ピールアパート)型あるいは特公昭46-16356号、同48-33697号、特開昭50-13040号および英国特許1,330,524号に記載されているような一体(インテグレートド)型、特開昭57-119345号に記載されているような剝離不要型のフィルムユニットの構成をとることができる。

上記いずれの型のフォーマットに於いても中和タイミング層によって保護されたポリマー酸層を使用することが、処理温度の許容巾を広くする上

で有利である。カラー拡散転写写真法に使用する場合も、感材中のいずれの層に添加して用いてもよいし、あるいは、現像液成分として処理液容器中に封じ込めて用いてもよい。

本発明の感光材料には種々の露光手段を用いることができる。感光材料の感度波長に相当する輻射線を放射する任意の光源を証明光源または書き込み光源として使用することができる。自然光(太陽光)、白熱電灯、ハロゲン原子封入ランプ、水銀灯、蛍光灯およびストロボもしくは金属燃焼フラッシュバルブなどの閃光光源が一般的である。紫外から赤外線にわたる波長域で発光する、気体、染料溶液もしくは半導体のレーザー、発光ダイオード、プラズマ光源も記録用光源に使用することができる。また電子線などによって励起された蛍光体から放出される蛍光面(CRTなど)、液晶(LCD)やランタンをドーブしたチタンジルコニウム酸鉛(PLZT)などを利用したマイクロシャッターアレイに線状もしくは面状の光源を組み合わせた露光手段も使用することができる。必

要に応じて色フィルターで露光に用いる分光分布を調整できる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主剤を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主剤としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例として3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはポートルエンズルホン酸塩などが挙げられる。これらのジアミン類は遊離状態よりも塩の方が一般に安定であり、好ましく使用される。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物、

沃化物、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミンまたは亜硫酸塩のような保恒剤、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、西独特許出願(OLS)第2,622,950号に記載の酸化防止剤などを発色現像液に添加してもよい。

反転カラー感光材料の現像処理では、通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3

-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像剤を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を計るため、漂白処理後、漂白定着処理する処理方法でもよい。漂白剤としては例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(IV)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノロン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(III)もしくはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩；マンガナ酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちエチレン

ジアミン四酢酸鉄(III)塩、ジエチレントリアミン五酢酸鉄(III)塩および過硫酸塩は迅速処理と環境汚染の観点から好ましい。さらにエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても特に有用である。

漂白液、漂白定着液およびそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同37418号、同53-65732号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャー№17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載されている如きチアゾリジン誘導体；

特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリエチレンオキサイド類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42434号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号および同58-163940号記載の化合物および沃素、臭素イオンも使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大い観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4552834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するとき、こ

これらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物チオ尿素類、多量の沃化物等をあげる事ができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的である。漂白定着液や定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

漂白定着処理もしくは定着処理の後には通常、水洗処理及び安定化処理が行なわれる。水洗処理工程及び安定化工程には、沈澱防止や、節水の目的で、各種の公知化合物を添加しても良い。例えば沈澱を防止するためには、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機アミノポリホスホン酸、有機リン酸等の硬水軟化剤、各種のバクテリアや菌やカビの発生を防止する殺菌剤や防バイ剤、マグネシウム塩やアルミニウム塩ビスマス塩に代表される金属塩、あるいは乾燥負荷やムラを防止するための界面活性剤、及び各種被膜剤等を必要に応じて添加することができる。あるいはウエスト著フ

ォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング誌 (L.E. West, Phot. Sci. Eng.), 第6巻, 344~359ページ (1965) 等に記載の化合物を添加しても良い。特にキレート剤や防バイ剤の添加が有効である。

水洗工程は2槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。更には、水洗工程のかわりに特開昭57-8543号記載のような多段向流水安定化処理工程を実施してもよい。本工程の場合には2~9槽の向流浴が必要である。本安定化浴中には前述の添加剤以外に画像を安定化する目的で各種化合物が添加される。例えば膜pHを調整する (例えばpH3~9) ための各種の緩衝剤 (例えば、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリ、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸などを組み合わせて使用) やホルマリ

ンなどのアルデヒドを代表例として挙げることができる。その他、必要に応じてキレート剤 (無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸、有機ホスホン酸、アミノポリホスホン酸、ホ

スホノカルボン酸など)、殺菌剤 (ベンゾイソチアゾリノン、イリチアゾロン、4-チアゾリニンベンズイミダゾール、ハロゲン化フェノール、スルファニルアミド、ベンゾトリアゾールなど)、界面活性剤、螢光増白剤、硬膜剤などの各種添加剤を使用してもよく、同一もしくは異種の目的の化合物を二種以上併用しても良い。

また、処理後の膜pH調整剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム等の各種アンモニウム塩を添加するのが好ましい。

また撮影用カラー感材では、通常行なわれている定着後の (水洗-安定) 工程を前述の安定化工程および水洗工程 (節水処理) におきかえることもできる。この際、マゼンタカプラーが2当量の場合には、安定浴中のホルマリンは除去しても良い。

本発明の水洗及び安定化処理時間は、感材の種類、処理条件によって相違するが通常20秒~1

0分であり、好ましくは20秒~5分である。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化および迅速化の目的でカラー現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、カラー現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14850号および同15159号記載のシッフ塩基型化合物、同13924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物をはじめとして、特開昭56-6235号、同56-16133号、同56-59232号、同56-67842号、同56-83734号、同56-83735号、同56-83736号、同56-89735号、同56-81837号、同56-54430号、同56-106241号、同56-107236号、同57-97531号および同57-83565号等に記載の各種塩ク

イブのブレカーサーをあげることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、カラー現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、同57-211147号、同58-50532号、同58-50536号、同58-50533号、同58-50534号、同58-50535号および同58-115438号などに記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。33℃でないし38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節減のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

各種処理浴内には必要に応じて、ヒーター、温

ムレーション法により可溶性塩類を除去したのち、再び40℃に昇温してゼラチン60gを追添して溶解しpHを6.8に調整した。

得られた平板状ハロゲン化銀粒子は平均直径が1.25μmで厚み0.17μm、平均の直径/厚み比は7.4であり還元銀が3モル%であった。また40℃でpAgは8.4であった。

この乳剤を1等部に分けたあと、62℃に昇温し増感色素アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアンニハイドロオキサイドナトリウム塩(500mg/AgX1モル)と還元カリウム(200mg/AgX1モル)を加え、第1表に示す増感剤を加え、更に塩化金酸(9×10⁻⁴モル/モルAgX)とチオシアン酸カリウム(3.2×10⁻⁴モル/モルAgX)を加え、30分間化学熟成した。

化学増感終了後、各乳剤100g(AgO.08モル含む)を40℃で溶解し下記①～④を攪拌しながら順次添加し調液した。

度センサー、液面センサー、循環ポンプ、フィルター、浮きブタ、スクイジーなどを設けても良い。

また、連続処理に際しては、各処理液の補充液を用いて、液組成の変動を防止することによって一定の仕上がりが得られる。補充量は、コスト低減などのため標準補充量の半分あるいは半分以下に下げることできる。

本発明の感光材料がカラーペーパーの場合はきわめて一般的に、また撮影用カラー写真材料である場合も必要に応じて漂白定着処理することができる。


以下に本発明の具体例を示す。

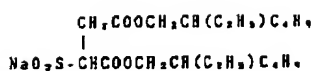
実施例1

臭化カリウム、チオエーテル

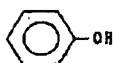
(HO(CH₂)₂S(CH₂)₂S(CH₂)₂OH)およびゼラチンを加えて溶解し、70℃に保った溶液中に、攪拌しながら硝酸銀溶液と還元カリと臭化カリウムの混合溶液をダブルジェット法により添加した。

添加終了後、35℃まで降温し、過法のフロキ

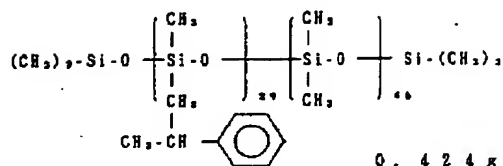
- | | | | |
|---|--|----|--------------|
| ① | 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-チトラザインデン | 3% | 2cc |
| ② | C ₁₇ H ₂₅ -O-(CH ₂ CHO) ₂ -H | 2% | 2.2cc |
| ③ | -(CH ₂ -CH) _n

SO ₂ K | 2% | 1.6 |
| | | | n = ca. 3000 |
| ④ | 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム | 2% | 3cc |
- 表面保護層塗布液を以下に従って40℃にて①～④に攪拌しながら順次添加し調液した。
- | | | |
|---|-------------------------------|-----------|
| ① | 14%ゼラチン水溶液 | 56.8g |
| ② | ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ3.0μm) | 3.9g |
| ③ | 乳化物 | |
| | ゼラチン | 10% 4.24g |



10.6 mg



72% 0.02 cc

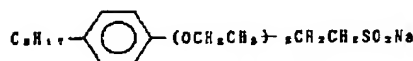


0.424 g

④ H₂O

68.8 cc

⑤



4.3% 3 cc

以上のようにして得られた乳剤塗布液と表面保護層用塗布液と共に、同時押し出し法によりポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上にそれぞれ塗布時の体積比率が103:45になるように塗布した。塗布量は2.5 g/cm²である。

例 1 表

試料	増感剤 (添加量 mg/g Ag)	カブリ	相対感度	本願との関係
1	チチ酸ナトリウム (1.8×10 ⁻³)	0.14	100	比較例
2	N,N-ジチチ酸尿素 (2×10 ⁻³)	0.36	132	"
3	チチ酸ナトリウム (2×10 ⁻³)	0.34	126	"
4	N,N-ジチチ酸尿素 (1×10 ⁻³) チチ酸ナトリウム (8×10 ⁻³)	0.32	128	"
5	例示化合物 I-1 (2×10 ⁻³)	0.26	128	本発明
6	例示化合物 I-4 (3×10 ⁻³)	0.22	136	"
7	例示化合物 I-7 (2.5×10 ⁻³)	0.25	134	"
8	例示化合物 II-1 (2×10 ⁻³)	0.23	130	"
9	例示化合物 II-12 (2×10 ⁻³)	0.26	128	"
10	例示化合物 III-23 (2×10 ⁻³)	0.28	130	"
11	例示化合物 I-4 (2×10 ⁻³) チチ酸ナトリウム (8×10 ⁻³)	0.18	134	"
12	例示化合物 I-22 (1×10 ⁻³) チチ酸ナトリウム (8×10 ⁻³)	0.19	130	"
13	例示化合物 II-1 (1×10 ⁻³) チチ酸ナトリウム (8×10 ⁻³)	0.18	126	"

これらのサンプルを、セシトメーターを用いてイエローフィルターと光学楔を介して露光 (1/100秒) して、自動現像機用 RD-III 現像液 (富士写真フイルム製) で35℃で30秒間現像したあと、常法により定着、水洗、乾燥し、写真感度を測定した。写真感度は、カブリ値+0.2の光学濃度を得るに必要な露光量の逆数の相対値で表わし、試料1のを100とした。

第1表より明らかな様に、硫黄-金増感に比べてこれ迄知られていたセレン化合物を用いたセレン-金増感やセレン-硫黄-金増感の感度は高いがカブリの発生が大きい。しかし本発明のセレン増感剤の使用により硫黄-金増感のカブリには及ばないものの従来のセレン化合物に比べて低カブリでほぼ同程度の高感度のものが得られた。

第1表の比較化合物である*1、*2の化合物は、米国特許第3297447号に記載のものである。

実施例2 (ヨウ素化銀平板状粒子)

ヨウ素化銀微粒子乳剤 II-A

0.026モルのヨウ素化カリウムを含有する2.0重量%のゼラチン溶液2.6 mlに、それを攪拌しながらダブルジェット法で1.2モルの硝酸銀溶液と、1.11モルのヨウ素化カリウムと0.09モルのヨウ素化カリウムを含むハロゲン塩水溶液を各1200 mlを15分間かけて添加した。この間ゼラチン溶液は35℃に保たれた。この後乳剤を、常法のフロキュレーション法で洗浄しゼラチン30 gを加え、溶解した後、pH 6.5、pAg 8.6に調整した。得られたヨウ素化銀微粒子 (ヨウ素化銀含量7.5%) は平均粒子サイズは0.07 μmであった。

平板状ヨウ素化銀コーティング剤 II-B

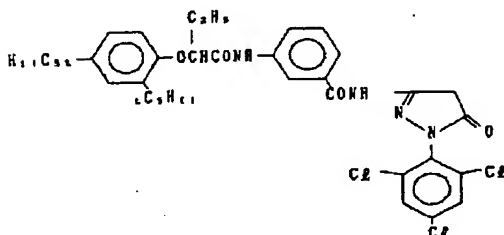
0.09モルのヨウ素化カリウムを含有する0.8重量%のゼラチン溶液2 mlにそれを攪拌しながらダブルジェット法で2.0モルの硝酸銀溶液と同じく2.0モルのヨウ素化カリウム溶液とを30 cc添加する。この間反応容器中のゼラチン溶液は30

でに保たれた。添加後75℃に昇温し、ゼラチンを40g添加した。その後1.0モルの硝酸銀溶液を添加してpBrを2.55にし、この後60分間で150gの硝酸銀が加速された流量(終了時の流量が開始時の10倍)で添加され、同時にダブルジェット法で臭化カリウム溶液がpBrが2.55になるように添加された。

この後、乳剤を35℃に冷却し常法のプロキュレーション法で水洗し、ゼラチンを60g添加し40℃において、溶解した後pH6.5、pAg8.6に調整した。この平板状臭化銀粒子は、平均円相当径が1.4μmで粒子厚さは0.2μmであり、円相当径の変動係数は15%である単分散平板状粒子であった。

平板状臭化銀乳剤 II-C

硝酸銀で50gに相当する臭化銀を含む乳剤II-Bを水1.1gに溶解し、温度を75℃pBrを1.5に保った。次いで、3.6-ジチアオクタン-1,8-ジオールを1g添加し、直ちに、微粒子乳剤II-Aを硝酸銀に換算して100gに



○トリクレジルフォスフェート

○安定剤 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,

3,3,7-テトラザインデン

○塗布助剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

(2) 保護層

○ポリメチルメタクリレート微粒子

○2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-8-トリアジンナトリウム塩

○ゼラチン

これらの試料にセンシトメトリー用露光(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行っ

た。得られた平板状粒子は、平均円相当径が2.4μm、粒子厚さ0.31μmであった。

その後、常法のプロキュレーション法にて水洗しpH6.5、pAg8.6に調整した。

得られた乳剤を6部に分けたあと、56℃にして増感色素アンヒドロ-5-クロロ-5'-フェニル-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンハイドロオキサイド・ナトリウム塩を加えたあと、第2表に示す増感剤を加え、次いで塩化金酸(1×10⁻³モル/モルAgX)とチオシアン酸カリウム(6×10⁻⁴モル/モルAgX)を加え、最適に化学熟成した。そのあと、下記に示す化合物を加えて、下塗層を有するトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、保護層と共に同時押し出し法で塗布した。

(1) 乳剤層

○乳剤…第2表に示す乳剤

○カプラー

た。

処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定した。得られた写真性能の結果を第2表に示した。相対感度は試料13のを100とした。

ここで用いた現像処理は下記の条件で38℃で行った。

1. カラー現像………2分45秒
2. 漂白………6分30秒
3. 水洗………3分15秒
4. 定着………6分30秒
5. 水洗………3分15秒
6. 安定………3分15秒

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸ナトリウム	30.0g
臭化カリ	1.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4-(N-エチル-N-βヒ	

ドキシエチルアミノ) -

2-メチルアニリン硫酸

塩 4.5 g

水を加えて 1 g

漂白液

臭化アンモニウム 160.0 g

アンモニア水 (28%) 25.0 ml

エチレンジアミン-四酢酸ナ

トリウム塩 130 g

氷酢酸 14 ml

水を加えて 1 g

定着液

テトラボリン酸ナトリウム 2.0 g

亜硫酸ナトリウム 4.0 g

チオ硫酸アンモニウム (70%) 115.0 ml

重亜硫酸ナトリウム 4.6 g

水を加えて 1 g

安定液

ホルマリン 8.0 ml

水を加えて 1 g

水溶液 1000 ml を 30℃ で攪拌し、 AgNO_3 (7.3 g) 水溶液と KBr (5.3 g) 水溶液をダブルジェットで添加した。ゼラチンを添加し温度を 75℃ にした。電位を -30 mV に調整した後、 AgNO_3 (160.3 g) 水溶液と KBr (KI を 10.9 モル% 含む) 水溶液をダブルジェットで添加した。この時、飽和カロメル電極に対して -30 mV に銀電位を保った。銀電位を 0 mV に調整した後、温度を 40℃ に降温し硝酸銀水溶液 (AgNO_3 8.2 g) と KI 水溶液 (6.1 g) を 5 分間に渡って添加した。 K_2IrCl_6 を 1.8×10^{-3} モル/モル Ag 添加した後、硝酸銀水溶液 (AgNO_3 65.9 g) と KBr 水溶液をダブルジェットで 27 分間に渡って添加した。この時、飽和カロメル電極に対して -50 mV に銀電位を保った。

0.1 N チオシアン酸カリウム 15 ml を添加した後、フロキュレーション法にて脱塩し、ゼラチンを加え、 pH 6.2、 pAg 8.0 に調整した。この乳剤は平均の円相当径 1.25 μm 、平均の

第 2 表

試料	増感剤 (添加量 $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{Ag}$)	カブリ	相対感度	本願との関係
14	チオ硫酸ナトリウム (1.2×10^{-3})	0.28	100	比較例
15	$\text{H}_2\text{N}-\text{シメチル}-\text{セレン}-\text{尿素}$ (2×10^{-3}) *1	0.65	126	"
16	セレンアセトアミド (2×10^{-3}) *2	0.61	123	"
17	例示化合物 I-4 (3×10^{-3})	0.31	126	本発明
18	例示化合物 II-1 (3×10^{-3})	0.35	122	"
19	例示化合物 II-43 (2×10^{-3})	0.37	120	"
20	例示化合物 II-23 (2×10^{-3})	0.38	120	"

(表中の比較化合物 *1、*2 は第 1 表と同じ)

第 2 表より明らかな様に、従来知られていた化合物を用いたセレン増感剤は高感度であるが、カラー現像では特にカブリが著しい。しかし、本発明のセレン増感剤の使用により顕著にかぶりを低く抑え、かつほぼ同程度の高感度にできるという効果を得た。

実施例 3

(Em-H の製法)

ゼラチン 7.0 g および KBr 4.5 g を含む

厚み 0.25 μm 、平均のアスペクト比 5.3 の平板状粒子であった。円相当径の変動係数は 24% であった。

Em-H を以下の様にして金-硫黄-セレン増感を施した。乳剤を 54℃ に昇温し第 A 表の増感色素 III を 3.3×10^{-4} モル/モル Ag 、増感色素 I を 3.2×10^{-4} モル/モル Ag 、増感色素 II を 1.7×10^{-3} モル/モル Ag 、第 A 表の化合物 Ex-14 を 6×10^{-4} モル/モル Ag 、およびチオ硫酸ナトリウム 2.3×10^{-4} モル/モル Ag 、塩化金酸 9.2×10^{-4} モル/モル Ag 、チオシアン酸カリウム 3.0×10^{-3} モル/モル Ag 、第 3 表に示す増感剤を添加して各々最適に化学増感を施した。ここで「最適に化学増感を施す」とは化学増感後、1/100 秒露光した時の感度が最も高くなるような化学増感をいう。

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重ね塗布し、多層カラー感光材料である試料19~24を作製した。

(感光層組成)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。尚、種々の添加化合物の構造を第A表に示した。

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		1.40

第2層 (中間層)

2.5-ジ- α -ペンタデシル

ハイドロキノン		0.18
EX-1		0.07
EX-3		0.02
EX-12		0.002

乳剤2	銀	0.25
増感色素I		1.5×10^{-4}
増感色素II		1.8×10^{-3}
増感色素III		2.5×10^{-4}
EX-2		0.335
EX-10		0.020
U-1		0.07
U-2		0.05
U-3		0.07
HBS-1		0.060
ゼラチン		0.87

第6層 (第2赤感乳剤層)

乳剤6	銀	1.0
増感色素I		1.0×10^{-4}
増感色素II		1.4×10^{-3}
増感色素III		2.0×10^{-4}
EX-2		0.400
EX-3		0.050
EX-10		0.015
U-1		0.07

U-1		0.06
U-2		0.08
U-3		0.10
HBS-1		0.10
HBS-2		0.02
ゼラチン		1.04

第3層 (赤感層に対する重層効果のFナー層)

乳剤9	銀	1.2
乳剤10	銀	2.0
増感色素IV		4×10^{-4}
EX-10		0.10
HBS-1		0.10
HBS-2		0.10
ゼラチン		2.82

第4層 (中間層)

EX-5		0.040
HBS-1		0.020
ゼラチン		0.80

第5層 (第1赤感乳剤層)

乳剤1	銀	0.25
-----	---	------

U-2		0.05
U-3		0.07
ゼラチン		1.30

第7層 (第3赤感乳剤層)

Em-H	銀	1.60
EX-3		0.010
EX-4		0.080
EX-2		0.097
EX-8		0.080
HBS-1		0.22
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.63

第8層 (中間層)

EX-5		0.040
HBS-1		0.020
ゼラチン		0.80

第9層 (第1緑感乳剤層)

乳剤1	銀	0.15
乳剤2	銀	0.15
増感色素V		3.0×10^{-4}

特開平4-109240 (24)

増感色素VI	1.0×10^{-4}	HBS-3	0.008
増感色素V	3.8×10^{-4}	ゼラチン	0.50
増感色素IV	5.0×10^{-5}	第11層 (第3緑感乳剤層)	
EX-6	0.260	乳剤4	銀 1.2
EX-1	0.021	増感色素V	3.5×10^{-5}
EX-7	0.030	増感色素VI	8.0×10^{-5}
EX-8	0.005	増感色素VII	3.0×10^{-4}
HBS-1	0.100	増感色素IV	0.5×10^{-5}
HBS-3	0.010	EX-13	0.015
ゼラチン	0.63	EX-11	0.100
第10層 (第2緑感乳剤層)		EX-1	0.025
乳剤3	銀 0.45	HBS-1	0.25
増感色素V	2.1×10^{-5}	HBS-2	0.10
増感色素VI	7.0×10^{-5}	ゼラチン	1.54
増感色素VII	2.6×10^{-4}	第12層 (イエローフィルター層)	
増感色素IV	5.0×10^{-5}	黄色コロイド銀	銀 0.05
EX-6	0.094	EX-5	0.08
EX-22	0.018	HBS-1	0.03
EX-7	0.026	ゼラチン	0.95
HBS-1	0.160	第13層 (第1青感乳剤層)	
乳剤1		ゼラチン	0.69
乳剤2	銀 0.07	第16層 (第1保護層)	
乳剤5	銀 0.07	乳剤B	銀 0.20
増感色素VII	3.5×10^{-4}	U-4	0.11
EX-9	0.721	U-5	0.17
EX-8	0.042	HBS-1	0.05
HBS-1	0.28	ゼラチン	1.00
ゼラチン	1.10	第17層 (第2保護層)	
第14層 (第2青感乳剤層)		ポリメチルアクリレート粒子	
乳剤6	銀 0.45	(直径 約1.5 μ m)	0.54
増感色素VII	2.1×10^{-4}	S-1	0.20
EX-9	0.154	ゼラチン	1.20
EX-10	0.007	各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤H	
HBS-1	0.05	-1. EX-14~21や界面活性剤を添加した。	
ゼラチン	0.78		
第15層 (第3青感乳剤層)			
乳剤7	銀 0.77		
増感色素VII	2.2×10^{-4}		
EX-9	0.20		
HBS-1	0.07		

特開平4-109240 (25)

以上の如くのカラ写真感光材料19~26を露光したのち、自動現像機を用い以下に記載の方法で、(漂白液の累積補充量がその母液タンク容量の3倍になるまで)処理した。

処 理 方 法

工 程	処理時間	処理温度	補充量	タンク容量
発色現像	3分15秒	38℃	15ml	20ℓ
漂 白	6分30秒	38℃	10ml	40ℓ
水 洗	2分10秒	35℃	10ml	20ℓ
定 着	4分20秒	38℃	20ml	30ℓ
水 洗 (1)	1分05秒	35℃	(2)から(1)への向流配管方式	10ℓ
水 洗 (2)	1分00秒	35℃	20ml	10ℓ
安 定	1分05秒	38℃	10ml	10ℓ
乾 燥	4分20秒	55℃		

補充量は35mm幅1m長さ当たりの量で示す。

次に処理液の組成を記す。

(発色現像液)

母液 (g) 補充液 (g)

ジエチレントリアミ 1.0 1.1

銀 比 (AgI 含率%)	直徑 /厚 み比	粒徑に 係る 変動係 数 (%)	平均粒徑 (μ m)	平均 AgI 含 率 (%)
コア/シエルク = 1/3(13/1)、二重構造粒子	1	2.7	0.45	4.0
コア/シエルク = 3/7(25/2)、二重構造粒子	1	1.4	0.70	8.9
コア/シエルク = 1/2(24/3)、二重構造粒子	2	3.0	0.75	1.0
コア/シエルク = 1/2(24/3)、二重構造粒子	3	3.5	1.05	1.0
コア/シエルク = 1/3(13/1)、二重構造粒子	1	2.8	0.25	4.0
コア/シエルク = 1/2(42/0)、二重構造粒子	2	2.5	0.75	14.0
コア/シエルク = 37/53(34/3)、二重構造粒子	3	2.5	1.30	14.5
均一粒子	1	1.5	0.07	1
コア/シエルク = 1/1(10/0)、二重構造粒子	2	3.0	0.90	5
コア/シエルク = 1/1(14/0)、二重構造粒子	2	2.5	1.50	7

ン五酢酸

1-ヒドロキシエチ 3.0 3.2

リデノ-1, 1-

ジホスホン酸

亜硫酸ナトリウム 4.0 4.9

炭酸カリウム 30.0 30.0

臭化カリウム 1.4 —

ヨウ化カリウム 1.5mg —

ヒドロキシルアミン 2.4 3.6

硫酸塩

4-(N-エチル-N 4.5 7.2

- β -ヒドロキシエ

チルアミノ)-2-

メチルアニリン硫酸

塩

水を加えて 1.0ℓ 1.0ℓ

pH 10.05 10.10

(漂白液)

母液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四 100.0 140.0

酢酸第二鉄ナトリ

ウム三水塩

エチレンジアミン四 10.0 11.0

酢酸二ナトリウム

塩

臭化アンモニウム 140.0 180.0

硝酸アンモニウム 30.0 40.0

アンモニア水 (27%) 6.5ml 2.5ml

水を加えて 1.0ℓ 1.0ℓ

pH 6.0 5.5

(定着液)

母液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四 0.5 1.0

酢酸二ナトリウム

亜硫酸ナトリウム 7.0 12.0

重亜硫酸ナトリウム 5.0 9.5

チオ硫酸アンモニウ 170.0ml 240.0ml

ム水溶液 (70%)

水を加えて 1.0ℓ 1.0ℓ

pH 6.7 6.5

(水洗液) 母液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム
アンドハース社製アンバーライトIR-120B
と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライト
IR-400)を充填した混床式カラムに通水し
てカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg
/ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール
酸ナトリウム20mg/ℓと硫酸ナトリウム1.5
g/ℓを添加した。

この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

(定着液)

	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0 ml	3.0 ml
ポリオキシエチレン -p-モノノニル フェニルエーテル (平均重合度10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四 酢酸二ナトリウム 塩	0.05	0.08

第3表

試料	増感剤 (添加量mg/ℓ Ag)	カブリ	相対 感度	本願との 関係
21	N,N-ジメチルピロラ素 (2×10^{-4}) ^{*1}	0.18	100	比較例
22	ピロラ素 (2×10^{-4}) ^{*2}	0.17	97	"
23	例示化合物 I-1 (2×10^{-4})	0.11	98	本発明
24	例示化合物 I-4 (2×10^{-4})	0.08	104	"
25	例示化合物 I-7 (3×10^{-4})	0.10	100	"
26	例示化合物 II-12 (2×10^{-4})	0.13	98	"
27	例示化合物 III-23 (2×10^{-4})	0.11	94	"

(表中の比較化合物 *1、*2 は第1表と同じ)

第3表から明らかに本発明の乳剤はかぶりが低
く同程度の感度を有していた。このようにかぶりを
低く抑えられることは、当業界では非常に有意
義である。

また乳剤Hの代わりに乳剤1、2といった直径
/厚さ比が1のレギュラー2重構造粒子に本発明
の化合物を用いても、かぶりが低いセレンー硫酸
一金増感乳剤が同様に得られた。

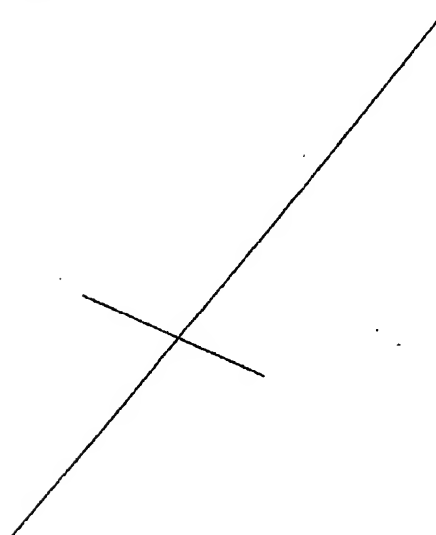
水を加えて

1.0ℓ 1.0ℓ

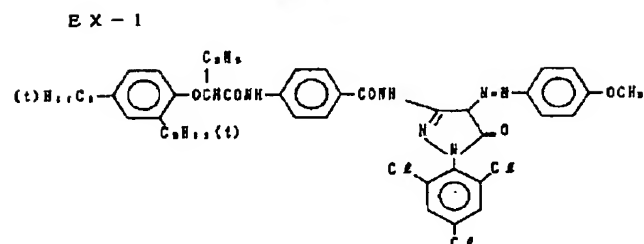
pH

5.0～8.0 5.0～8.0

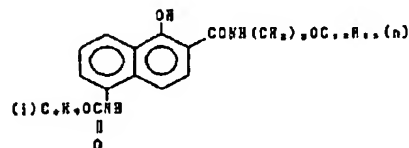
シアン色像の特性曲線についてかぶり濃度およ
びかぶり濃度から0.1高い濃度を与える露光量
の逆数の相対値で感度を示した。得られた結果を
第4表に示す。



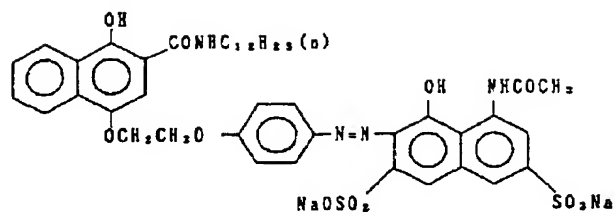
第4表



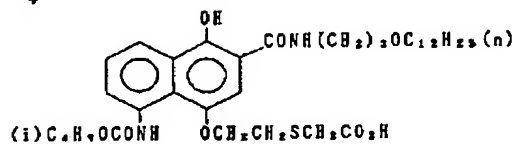
EX-2



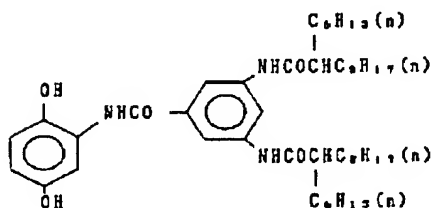
E X - 3



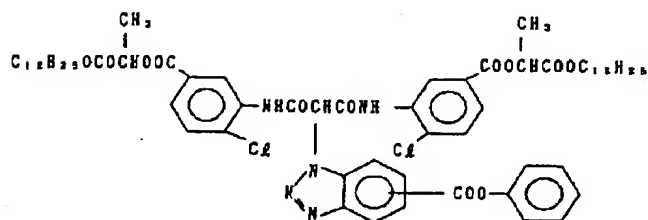
E X - 4



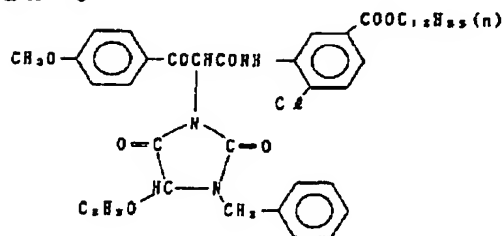
EX - 5



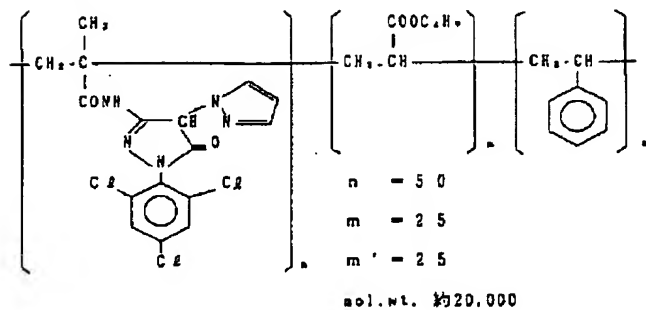
EX - 8



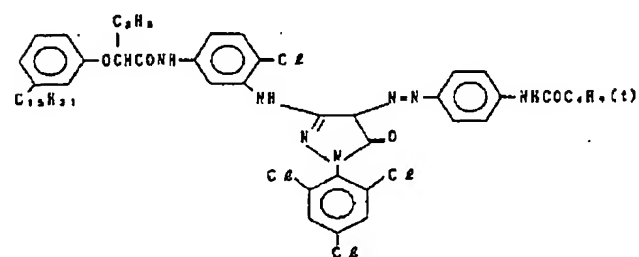
E X - 9



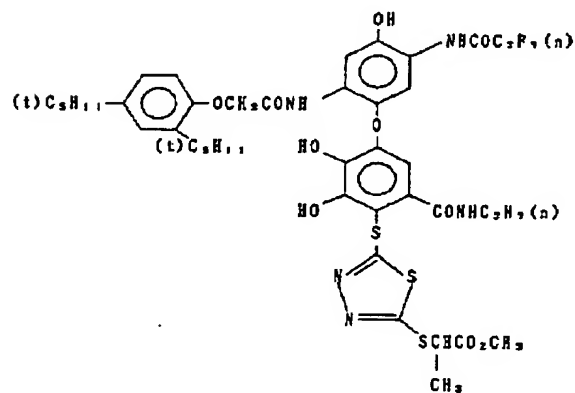
E X - 6



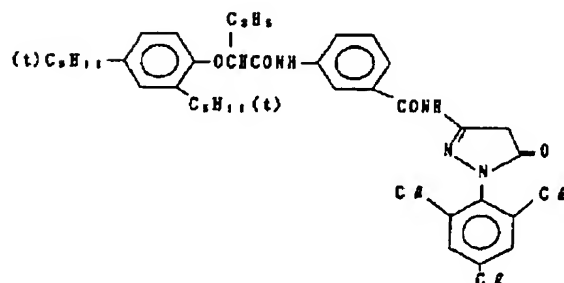
E X - 7



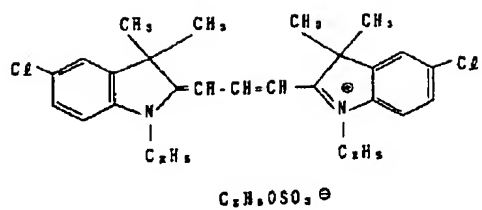
E X - 1 0



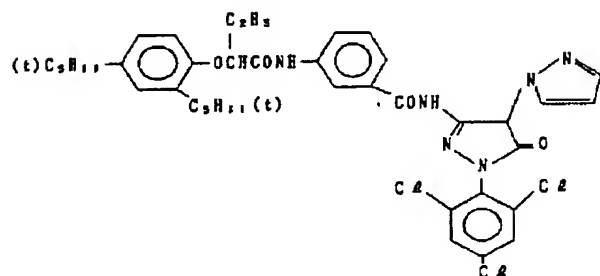
E X - 1 1



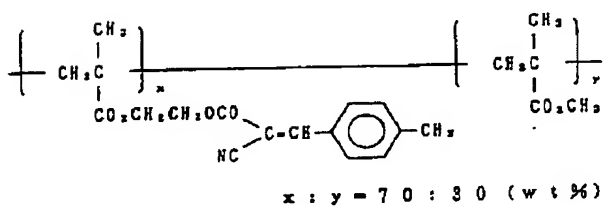
EX-12



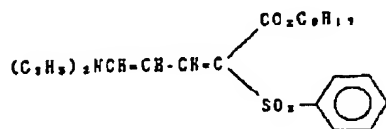
EX-13



U-4



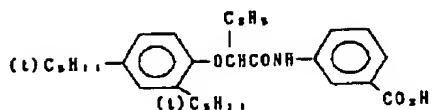
UV-5



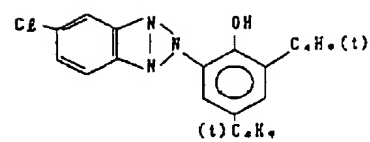
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

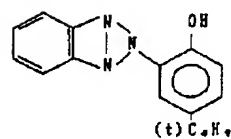
HBS-3



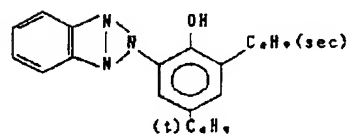
U-1



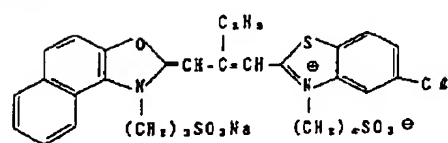
U-2



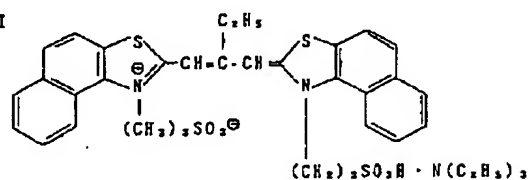
U-3



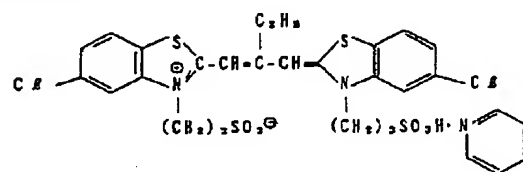
増感色素 I



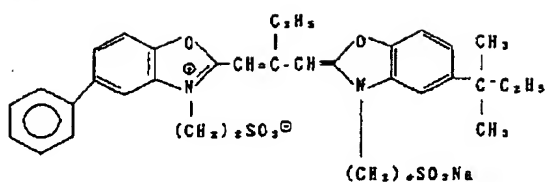
増感色素 II



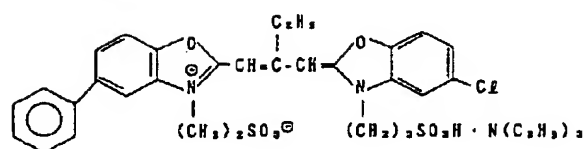
増感色素 III



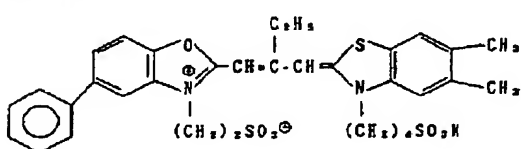
増感色素 IV



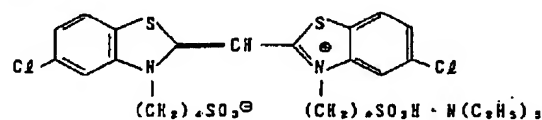
増感色素 VI



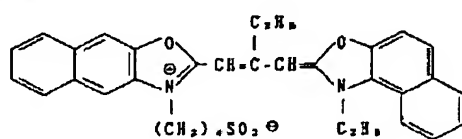
増感色素 V



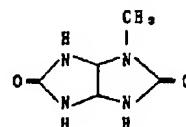
増感色素 VII



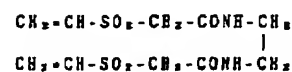
増感色素 VI



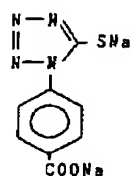
S - 1



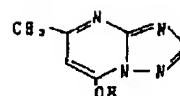
H - 1



Ex - 14

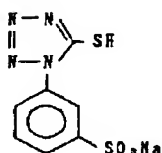


Ex - 18



Ex - 19 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

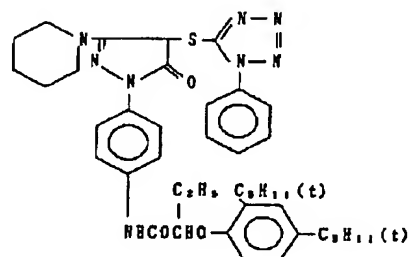
Ex - 15



Ex - 20 n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート

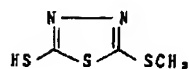
Ex - 21 2-フェノキシエタノール

Ex - 22



Ex - 16 ポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールのコポリマー

Ex - 17



手続補正書

平成3年 8 月 / 乙日



特許庁長官 殿

(発明の効果)

本発明により、従来知られていたセレン化合物を用いたセレン増感に比べカブリの発生を抑え、ほぼ同程度の高感度を達成することができる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

1. 事件の表示 平成2年特願第229300号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 貢



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (3406)2537

方式
審査



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第6頁12行目の

「得られず」を

「得られるが」

と補正する。

2) 第13頁7行目の

「アリケ」を

「アルケ」

と補正する。

3) 第16頁11行目の

「基を表わす。」の後に

「最も好ましくは、Qは置換もしくは無置換のアリール基を表わし、X及びYは置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。」

を挿入する。

4) 第18頁7行目の

「R₂、」

を削除する。

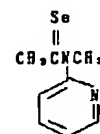
5) 第19頁10行目の

「の少なくとも一方」

を削除する。

6) 第24頁の1-14を

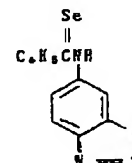
「1-14



と補正する。

7) 第26頁1-28を

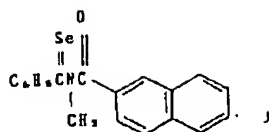
「1-28



と補正する。

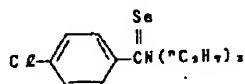
8) 第27頁の

「I-38

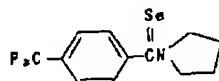


の後に

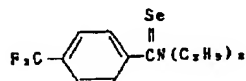
「I-39



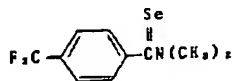
I-40



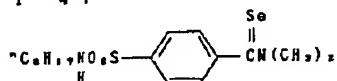
I-41



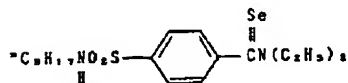
I-42



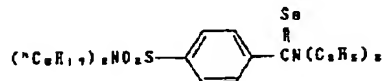
I-47



I-48



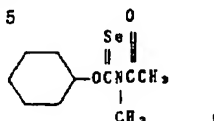
I-49



を挿入する。

9) 第28頁のII-5を

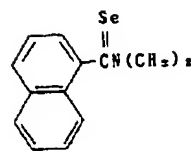
「II-5



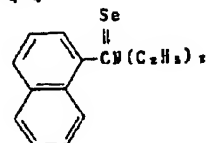
と補正する。

10) 第29頁のII-17を

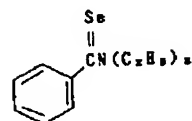
I-43



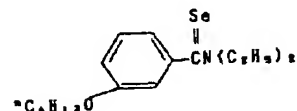
I-44



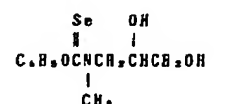
I-45



I-46



「II-17



と補正する。

11) 第37頁1行目の

「(II)」の後に

「及び(II)」

を挿入する。

12) 第37頁7行目の

「242」を

「247」

と補正する。

13) 第37頁7行目の

「(1987年)」の後に

「、「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエ
ティ、ケミカル・コミュニケーション」

(Journal of the Chemical Society, Chemical
Communication) 1494頁~1496頁、(1
988年)等」

を挿入する。

14) 第37頁8行目の

「することができる。」の後に別紙1を

挿入する。

15) 第73頁8行目の

「13部」を

「19部」

と補正する。

16) 第77頁の第1表を別紙2と補正する。

17) 第80頁6行目の

「6部」を

「9部」

と補正する。

18) 第82頁4行目の

「13のを」を

「20のを」

と補正する。

19) 第83頁8行目の

「塩」の前に

「第2鉄」

を挿入する。

20) 第84頁の第2表を別紙3のように補正する。

21) 第86頁9行目の

「 6×10^{-4} 」を

「 6×10^{-3} 」

と補正する。

22) 第86頁12行目の

「3.0」を

「6.0」

と補正する。

23) 第87頁3行目の

「19~24」を

「29~37」

と補正する。

24) 第96頁1行目の

「19~26」を

「29~37」

と補正する。

25) 第101頁の第3表を別紙4と補正する。

別紙1

次に本発明の化合物の合成法につき、代表的なものについて合成例をあげて説明する。

合成例1 化合物I-41 (N, N-ジエチル-4-トリフルオロメチルセレンобенズアミド) の合成

窒素雰囲気下、フェニルジクロロホスフィン23.3gにセレンウム粉末12.3gを加え170℃で1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、未反応のセレンウムを濾去した後、N, N-ジエチル-4-トリフルオロメチルベンズアミド12.4gのトルエン溶液(35ml)を滴下し、100℃で4時間攪拌した。この反応液を室温で冷却した後、ジクロロメタンとヘキサンの1:5混合溶媒500mlを加え、さらに500gのアルミナ(70~230メッシュ)を加え混合した。20分後、これを800gのアルミナ(70~230メッシュ)を詰めたアルミナカラム上に担持した。ジクロロメタンとヘキサンの1:4混合溶媒で溶離し、溶離溶媒を減圧留去することにより、結晶

を得た。60℃のエタノールより再結晶し、目的とする例示化合物I-41 6.0gを黄色結晶として得た。

核磁気共鳴スペクトル、質量スペクトル、元素分析から目的物であることを確認した。

収率38% 融点66-67℃

別紙 2

第 1 表

試料	増感剤 (添加量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ag)	カブリ	相対感度	本願との関係
1	チチ酸トリブチル (1.8×10^{-3})	0.14	100	比較例
2	N,N-ジメチルピロリ尿素 (2×10^{-3}) ^{※1}	0.36	132	"
3	トリノアセチル (2×10^{-3}) ^{※2}	0.34	126	"
4	N,N-ジメチルピロリ尿素 (1×10^{-3}) チチ酸トリブチル (8×10^{-4})	0.32	128	"
5	例示化合物 I-1 (2×10^{-3})	0.26	128	本発明
6	例示化合物 I-4 (2×10^{-3})	0.22	136	"
7	例示化合物 I-7 (2.5×10^{-3})	0.25	134	"
8	例示化合物 I-39 (2.5×10^{-3})	0.29	128	"
9	例示化合物 I-41 (2×10^{-3})	0.26	130	"
10	例示化合物 I-43 (3×10^{-3})	0.22	136	"
11	例示化合物 I-45 (2.5×10^{-3})	0.22	136	"
12	例示化合物 II-1 (2×10^{-3})	0.23	130	"
13	例示化合物 II-12 (2×10^{-3})	0.26	128	"
14	例示化合物 II-23 (2×10^{-3})	0.28	130	"
15	例示化合物 I-4 (2×10^{-3}) チチ酸トリブチル (8×10^{-4})	0.18	134	"
16	例示化合物 I-22 (1×10^{-3}) チチ酸トリブチル (8×10^{-4})	0.19	130	"
17	例示化合物 I-43 (1.5×10^{-3}) チチ酸トリブチル (8×10^{-4})	0.18	134	"
18	例示化合物 I-45 (1.5×10^{-3}) チチ酸トリブチル (8×10^{-4})	0.19	134	"
19	例示化合物 II-1 (1×10^{-3}) チチ酸トリブチル (8×10^{-4})	0.18	126	"

別紙 3

第 2 表

試料	増感剤 (添加量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ag)	カブリ	相対感度	本願との関係
20	チチ酸トリブチル (1.2×10^{-3})	0.28	100	比較例
21	N,N-ジメチルピロリ尿素 (2×10^{-3}) ^{※1}	0.65	126	"
22	トリノアセチル (2×10^{-3}) ^{※2}	0.61	123	"
23	例示化合物 I-4 (3×10^{-3})	0.31	126	本発明
24	例示化合物 I-43 (3×10^{-3})	0.32	126	"
25	例示化合物 I-45 (2.5×10^{-3})	0.31	125	"
26	例示化合物 II-1 (3×10^{-3})	0.35	122	"
27	例示化合物 II-43 (2×10^{-3})	0.37	120	"
28	例示化合物 II-23 (2×10^{-3})	0.38	120	"

(表中の比較化合物 * 1、* 2 は第 1 表と同じ)

別紙 4

第 3 表

試料	増感剤 (添加量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ag)	カブリ	相対感度	本願との関係
29	N,N-ジメチルピロリ尿素 (2×10^{-3}) ^{※1}	0.18	100	比較例
30	トリノアセチル (2×10^{-3}) ^{※2}	0.17	97	"
31	例示化合物 I-1 (2×10^{-3})	0.11	98	本発明
32	例示化合物 I-4 (2×10^{-3})	0.08	104	"
33	例示化合物 I-7 (3×10^{-3})	0.10	100	"
34	例示化合物 I-43 (2.5×10^{-3})	0.09	104	"
35	例示化合物 I-45 (2.5×10^{-3})	0.08	103	"
36	例示化合物 II-12 (2×10^{-3})	0.13	98	"
37	例示化合物 II-23 (2×10^{-3})	0.11	94	"

(表中の比較化合物 * 1、* 2 は第 1 表と同じ)